

(1)

PARTIAL TRANSLATION OF JAPANESE UNEXAMINED PATENT
PUBLICATION (Kokai) NO. 60-186466 (Reference 1)

Title of the Invention:

Conductive Ceramic Material

Publication Date: September 21, 1985

Patent Application No.: 59-38998

Filing Date: March 1, 1984

Applicant: TDK corp.

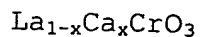
Priority Claimed: none

[SCOPE OF CLAIM FOR PATENT]

1. A conductive ceramic material characterized in that the ceramic material is a sintered body composed of:

(a) zirconia comprising 3 to 10 wt% of yttria; and

(b) lanthanum chromate, or lanthanum chromate wherein at least part of the lanthanum ion is substituted with calcium ion, having the following formula:



wherein x is 0 to 0.4, and

wherein a weight ratio of (a) : (b) is 3 : 7 to 7 : 3.

[DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION]

A conductive ceramic material has a wear resistivity which is characteristic feature of ceramics, as well as an anti-electrostatic property. A conductive ceramic material is required to have a specific resistivity of less than $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ in order to provide an effective anti-electrostatic property, and to have a sufficient mechanical strength as a component.

The conductive ceramic material of the present

invention can be produced by mixing zirconia powder comprising yttria and lanthanum chromate powder comprising calcium at a predetermined ratio with use of mixer such as ball mill; drying the mixture; shaping the mixture with binder by pressing them; and then sintering the shaped mixture at a temperature of 1500 to 1700 °C.

The conductive ceramic material of the present invention have a good mechanical strength and conductivity, as well as good toughness.

Further, the conductive ceramic material of the present invention is non-magnetic, and has a large heat expansion coefficient of about $9 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ which is effective to use with metal material, e.g. to use for an electronic circuit substrate.

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-186466

⑤ Int.Cl.⁴

C 04 B 35/50
35/10

識別記号

庁内整理番号

7412-4G
7412-4G

③ 公開 昭和60年(1985)9月21日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

④ 発明の名称 導電性セラミックス材料

② 特 願 昭59-38998

② 出 願 昭59(1984)3月1日

⑦ 発 明 者 小 山 昭 雄 東京都中央区日本橋1丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

⑦ 発 明 者 大 岩 温 美 東京都中央区日本橋1丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

⑦ 出 願 人 ティーディーケイ株式会社 東京都中央区日本橋1丁目13番1号

⑦ 代 理 人 弁理士 阿 形 明

明 細 書

1. 発明の名称 導電性セラミックス材料

2. 特許請求の範囲

1 (A) イットリウム 3 ~ 10 重量% を含むジルコニアと (B) 組成式



(式中の x は 0 ~ 0.4 である)

で示されるクロム酸ランタン又は、ランタンイオンの一部がカルシウムイオンで置換されたクロム酸ランタンとから成る焼結体であつて、(A) 成分と (B) 成分との割合が重量に基づき、3 : 7 ないし 7 : 3 であることを特徴とする導電性セラミックス材料。

3. 発明の詳細な説明

本発明は新規な導電性セラミックス材料、さらに詳しくいえば、所定量のイットリウムを含むジルコニアに特定組成のクロム酸ランタン

$\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$ ($x = 0 \sim 0.4$) を所定の割合で含有させた焼結体から成る、導電性を有し、かつ機械的強度に優れたセラミックス材料に関するものである。

近年、メカトロニクスやエレクトロニクスなどの分野における急速な技術進歩に伴い、新しい素材としてのセラミックス材料に対する要求は、ますます多様化かつ高度化の方向に向いつつある。特に導電性セラミックス材料は、セラミックス材料の特徴である耐摩耗性を有するとともに摺動時に発生する帯電の防止に有効であるため注目されており、最近では VTR 用のガイドローラなどの家電製品部品に利用されている。このような導電性セラミックス材料は、帯電防止性を有効に発揮するためにはその固有抵抗が $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることが必要とされ、またアルミナ磁器のように機構部品として十分な機械的強度を有することが望ましい。

従来、この種の導電性セラミックスとしては、半導性を有する酸化チタン又はチタン複合酸化物

が利用されている。しかしながら、これらは機械的強度が高々 1500 kg/cm^2 程度であり、また靱性が乏しいためにかけやすく、機構部品材料としては十分に満足しうるものではなかつた。

本発明者らは、このような事情に鑑み、機械的強度に優れ、かつ良好な靱性を有する導電性セラミックス材料を提供すべく鋭意研究を重ねた結果、所定量のイットリアを含むジルコニアに特定組成のクロム酸ランタン $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$ ($x = 0 \sim 0.4$) を所定の割合で含有させた焼結体とその目的に適合しうることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至つた。

すなわち、本発明は、(A) イットリア 3 ~ 10 重量%を含むジルコニアと(B) 組成式



(式中の x は $0 \sim 0.4$ である)

で示されるクロム酸ランタン⁽⁵⁾は、ランタンイオンの一部がカルシウムイオンで置換されたクロム酸ランタンとから成る焼結体であつて、(A) 成分と(B)

- 3 -

明で用いるクロム酸ランタン $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$ ($x = 0 \sim 0.4$) は前記条件に適合するものである。

本発明のセラミックス材料において(A)成分として用いるジルコニアは、イットリアを 3 ~ 10 重量%の範囲で含有するものである。このイットリアの量が 3 重量%未満のものでは、得られた焼結体にクラックが発生し、一方 10 重量%を超えたものでは機械的強度が低下する。

また、(B)成分として用いるクロム酸ランタン又はランタンイオンの一部がカルシウムイオンで置換されたクロム酸ランタンは、次の組成式 (I)



(式中の x は $0 \sim 0.4$ である)

で示される導電路形成材である。ランタンイオンを置換するカルシウムイオンの量が置換前のランタンイオン 1 モルに対し 0.4 モルを超えるクロム酸ランタンを用いると、該焼結体の機械的強度が低下する。

本発明のセラミックス材料においては、前記の

- 5 -

成分との割合が重量に基づき、3 : 7 ないし 7 : 3 であることを特徴とする導電性セラミックス材料を提供するものである。

本発明の導電性セラミックス材料の特徴は、所定量のイットリアを含むジルコニアにクロム酸ランタン又はランタンイオンの一部がカルシウムイオンで置換固溶されたクロム酸ランタンを所定の割合で含有させた複合焼結体からなる点にあり、このような複合焼結体は、ジルコニア粒子が強固なマトリックスを形成し、該マトリックス中に半導性酸化物が導電路を形成しているために、その固有抵抗が $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の導電性を有し、かつ従来の導電性セラミックス材料における機械的強度の約 2 倍の高強度を有している。

このようなジルコニア粒子が強固なマトリックスを形成している焼結体を得るためには、 1600°C 近辺の高温で焼成しなければならないから、複合化せしめる導電路形成材としては、前記温度においてマトリックス成分に著しい悪影響を与えないようなものを用いることが必要であつて、本発

- 4 -

(A)成分ジルコニアと(B)成分クロム酸ランタンとの割合は、重量に基づき 3 : 7 ないし 7 : 3 の範囲内にあることが必要であつて、ジルコニアの量が両成分の和の量に対して 30 重量%未満では機械的強度が低下し、一方 70 重量%を超えると固有抵抗が大きくなつて導電性が不良となる。

本発明のセラミックス材料を製造する方法について 1 例を示すと、まず所定量の酸化ランタン、酸化クロム及び酸化カルシウム、あるいは焼成によりこれらの酸化物に変換しうる化合物をボールミルなどの混合機を用いて十分に混合したのち、この混合物を $1000 \sim 1400^\circ\text{C}$ の温度で仮焼し、あらかじめ所望のカルシウムを含むクロム酸ランタン粉末を得る。

一方、所定量の酸化ジルコニウム及び酸化イットリウム、あるいは焼成によりこれらの酸化物に変換しうる化合物をボールミルのような混合機を用いて十分に混合したのち、この混合物を $1000 \sim 1400^\circ\text{C}$ の温度で仮焼し、所望のイットリアを含有するジルコニア粉末を得る。次に、この粉末

- 6 -

と前記のカルシウムを含むクロム酸ランタン粉末とを、所定の割合でボールミルのような混合機を用いて混合したのち、この混合粉末を乾燥後プレスバインダーを混ぜて成形し、次いで1500～1700℃の温度範囲で焼成する。

この場合、イットリウムを含有したジルコニア粉末を用いる代りに、独立粉末としてそれぞれを添加してもよいし、あるいは共沈法やコロイド添加法などの公知の手段によつて調製した複合酸化物粉末として用いてもよい。

本発明の導電性セラミックス材料は、強固なジルコニアマトリックス中に、導電路形成材として、クロム酸ランタン又はランタンイオンの一部がカルシウムイオンで置換固溶されたクロム酸ランタンを含有させた複合焼結体であるため、優れた機械的強度と導電性とを有し、かつ靱性も良好であり、特に高温条件下においても耐えうる新規材料として多くの分野で有効に利用しうる。

また副次的な効果として本発明のセラミックス材料は、非磁性であり、かつ熱膨張率が約 $9 \times$

$10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ と大きいために、金属系材料との組合せで使用される場合、例えばエレクトロニクス用基板などにも有効である。

次に実施例によつて本発明をさらに詳細に説明する。

なお、強度は公知の3点曲げ試験法により求め、固有抵抗は、サンプルの両端にインジウム-ガリウム電極を塗布し、絶縁抵抗計を用いて室温で測定した。

実施例 1

酸化ランタン317重量部、酸化クロム167重量部及び炭酸カルシウム21.5重量部の各粉末をボールミルに入れ、湿式混合して乾燥したのち、大気雰囲気下1000℃で1時間焼成して仮焼クロム酸ランタン($\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{CrO}_3$)粉末を得た。

次いで、この仮焼クロム酸ランタン粉末と酸化イットリウム5重量部を含有した市販の酸化ジルコニウム粉末とを各種比率でボールミルに入れて混合し、得られた混合粉末にプレスバインダーとしてPVAを適量混合し、 $1 \text{ ton}/\text{cm}^2$ の圧力で5

- 7 -

$5 \times 5 \times 50 \text{ mm}$ の角柱に成形したのち、大気雰囲気下1600℃で2時間焼成してサンプル1～11を得た。これらのサンプルについて強度と固有抵抗を求め、その結果を第1表に示す。

この表から、ランタンイオンの一部がカルシウムイオンで置換されたクロム酸ランタンの量が、焼結体全量に対し30重量%未満では導電性が悪く、また70重量%を超えると機械的強度が著しく低下することが分る。

第 1 表

サンプル No.	混合比率 (重量%) イットリウム含有ジルコニア	$\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{CrO}_3$	固有抵抗 (室温) ($\Omega \cdot \text{cm}$)	強度 (kg/cm^2)
1	100	0	$> 10^{10}$	8000
2	90	10	$> 10^{10}$	6600
3	80	20	3×10^8	5000
4	70	30	2×10^8	3500
5	60	40	5×10^4	3100
6	50	50	2×10^4	3200
7	40	60	1×10^4	2900
8	30	70	1×10^3	2800
9	20	80	5×10^1	900
10	10	90	8×10^0	300
11	0	100	2×10^0	200

- 9 -

-10-

実施例 2

実施例 1 で得た仮焼クロム酸ランタン ($\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{CrO}_3$) 粉末 50 重量部に、酸化イットリウム含有量の異なる酸化ジルコニウム粉末 50 重量部を加え、ボールミルで湿式混合して得られた粉末を乾燥し、これにプレスバインダーとして PVA を適量混合し、 $1 \text{ ton}/\text{cm}^2$ の圧力で成形したのち、大気雰囲気下 1600°C で 2 時間焼成してサンプル 12~19 を得た。これらのサンプルについて強度を求め、その結果を第 2 表に示す。

この表から、酸化ジルコニウムに含まれる酸化イットリウムの量は 3~10 重量% の範囲であることが必要であり、この範囲を逸脱すると機械的強度が著しく低下することが明らかである。

第 2 表

サンプル No.	ジルコニア中のイットリア含量 ($\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$ 重量%)	強 度 (kg/cm^2)
12	0	300
13	1	800
14	3	2700
15	4	3200
16	6	2800
17	10	2900
18	12	1900
19	14	2000

実施例 3

酸化ランタン、酸化クロム及び炭酸カルシウムの各粉末所定量をボールミルに入れ湿式混合したのち乾燥し、この乾燥粉末を大気雰囲気下 1000°C で 1 時間焼成して、 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$ ($x=0\sim0.6$) で示される各種仮焼クロム酸ランタン粉末を得た。

次いで、これらの仮焼クロム酸ランタン粉末 50 重量部に対して、酸化イットリウム 5 重量% を含

-11-

有した市販の酸化ジルコニウム粉末 50 重量部を加え、ボールミルで湿式混合したのち乾燥し、この乾燥粉末にプレスバインダーとして PVA を適量混合し、 $1 \text{ ton}/\text{cm}^2$ の圧力で成形後、大気雰囲気下 1600°C で 2 時間焼成してサンプル 20~26 を得た。これらのサンプルについて固有抵抗及び強度を測定し、その結果を第 3 表に示す。

この表から明らかに、ランタンイオンを置換するカルシウムイオンの量が置換前のランタンイオン 1 モルに対し 0.4 モルを超えると機械的強度が低下することが分る。

第 3 表

サンプル No.	$\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$ における x 値	固有抵抗 (室温) ($\Omega \cdot \text{cm}$)	強 度 (kg/cm^2)
20	0	2×10^5	3200
21	0.01	1×10^5	3000
22	0.05	3×10^4	3000
23	0.1	3×10^4	3100
24	0.2	5×10^4	2800
25	0.4	9×10^4	2900
26	0.6	5×10^5	2000

-13-

-420-